# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-061256

(43)Date of publication of application: 17.03.1988

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

G03G 5/05

(21)Application number: 61-206571

(71)Applicant: CANON INC

(22)Date of filing:

01.09.1986

(72)Inventor: KO MASAAKI

KIMURA TOMOHIRO

NAKAGAWA MASARU TANAKA SHIGETO

TOMA HITOSHI HISAMURA MASABUMI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the mechanical durability and cleaning characteristic of a photosensitive body and to eliminate accumulation of residual potential due to repetitive use by incorporating a lubricant and a stilbene compd. to at least the surface of a photosensitive layer.

CONSTITUTION: A lubricant (A) and a stilbene compd. (B) are contained in at least the surface of a photosensitive layer. Preferred A component is fluorine- contg. resin powder, polyolefin resin powder, silicone resin powder, or fluorocarbon, and preferred B component is a compd. expressed by the formula, wherein R1W5 are H, halogen, alkyl, or necessary residues for forming a polycyclic or heterocyclic ring together with a benzene ring by combining ≥ one among R1 with R2; R3 with R4; and R4 with R5, R6 is H, or alkyl (substituted) phenyl; m is 0 or 1.

$$C = C \rightarrow CU = CH \longrightarrow R_2 \longrightarrow R_3$$

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-61256

· @Int\_Cl\_4

識別記号

庁内整理番号

⑩公開 昭和63年(1988)3月17日

G 03 G 5/

5/06 5/05

104

7381-2H 7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

②特 願 昭61-206571

20出 願 昭61(1986)9月1日

②発 明 者 弘 正 明 ⑫発 明 者 木 村 知 裕 母発 明 者 中 Ш 朥 忽発 明 渚  $\blacksquare$ 中 成 人 (7)発 明 者 当 均 麻 ②発 明 者 久 村 正 文 勿出 願 キャノン株式会社 33代 理 弁理士 丸島 儀一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内東京都大田区下丸子3丁目30番2号

TITI (err etc.

1: 発明の名称

電子写真感光体

- 2. 特許請求の範囲
  - 1)少なくとも感光層の表面に、潤滑剤およびスチルベン系化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。
  - 2)前記 潤滑剤が、フツ素系 樹脂粉体である特許請求の範囲第1項記 歳の電子写真感光体。
  - 3)前記潤滑剤が、ポリオレフイン系樹脂粉体で ある特許額求の範囲第1項記載の電子写真感光 体。
- 4)前記潤滑剤が、シリコーン樹脂粉体である 特許請求の範囲第1項記 載の電子写真感光 体。
- 5)前記潤滑剤が、フツ化カーボンである特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。
- 6)前記スチルベン系化合物が

一般式

$$C=C \xrightarrow{CH=CH} R_3$$

$$R_6 \qquad R_5 \qquad R_4$$

〔式中、R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> , R<sub>3</sub> , R<sub>4</sub> およびR<sub>5</sub> は、それぞれ、水 菜原子、ハロゲン原子、アルキル基、

 $R_1$  アルコキシ蓝または-N ( $R_1$ および $R_8$ はそ

れぞれ水素原子、アルキル基、置換されていてもよいアラルキル基またはアリール基を張わすか、あるいは Rィと R。とが結合して環を形成してもよい。但し Rィと R。とが共に水素原子となることはない。)を表わすか、あるいは、 R₁と R₂, R₂と R₂, R₂と R₂, R₃と R₄, および R₄と R₅の組合せのうち少なくとも1つの組合せによって、結合するであるなくとも1つの組合せによって、結合するでは少環と共に、置換されていてもよい多環基を表わす。 R。は水素原子、アルキル苦または置換され

ていてもよいフェニル基を扱わす。m は 0 又は 1 である。)

で示される特許請求の範囲第1項記載の電子写 真感光体。

- 7)前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層 構造を有する特許請求の範囲第1項記載の電子 写真感光体。
- 8)前記感光層が電荷発生物質を含有する特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。
- 9)潤滑剤を含有する感光層において、前記潤滑剤の含有率が1~50重量%である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

#### 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真複写機、レーザービームプリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野に広く用いることができる電子写真感光体に関するものであり、更に詳しくは高感度で耐久性の優れた電子写真感光体に関するものである。

型性、撥水性も加え、トナー融着等を防止するために潤滑剤を感光体表面層に分散させると有効であることは公知である。

しかしながら、潤滑剤を表面層に分散させるの分散させるの分散させるの分散を表面層に分散剤等が減少したり、潤滑剤等の砂性を改質するために補助的に用いる分散剤等の影響によって低下が引きおこされたり、変動した際に明部電位が変動し安定性に欠けてもの問題が発生したを発しまう。などの問題が発生したの耐に安定の関系といる感性を有する感光体の実用化が難しいのが現状であった。

## 〔本発明が解決しようとする問題点〕

本発明は前記の要求に応える高耐久性を有する電子写真感光体を提供するものである。即ち、本発明の目的は摺擦による表面の摩耗やひっかき傷の発生などに対して耐久性を有し、画像ボケのない高品位の画像が得られる高耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。本発明の他の目的はクリーニング性が良好で感光体表面層への目的はクリーニング性が良好で感光体表面層への

#### 〔従来の技術〕

電子写真感光体の光導電材料として、近年、種々 の有機光導電材料の開発が進み実用化がなされて いるが、これらの感光体は一般的に耐久性が低い ことが1つの大きな欠点である。耐久性としては、 感度、残留電位、帯電能、画像ボケなどの電子写 真物性面の耐久性、および摺擦による感光体表面 の摩耗やひっかき傷などの機械的耐久性に大別さ れるが、特に機械的耐久性に劣ることが感光体の 寿命を決定する大きな要因となっており、機械的 耐久性の優れた感光体の開発が望まれている。ま た、感光体の表面層は、特に高湿下、コロナ帯電 時に生ずるオゾンによって生成する低抵抗物質の 付着、あるいはトナーのクリーニング不良に基づ くフィルミング、融着といった画質劣化を引き起 こす要因を持っており、そのため前記の機械的耐 久性とともに、各種の付着物に対する雕型性も求 められている。

この様な要求を満たすために、即ち、摩耗やひっかき傷に対する機械的耐久性を向上し、更に離

トナー付着のない高耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。さらに、本発明の他の目的はくり返し電子写真プロセスにおいて残留電位の蓄積がなく常に高品位の画像が得られる高耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。

## [問題点を解決するための手段]

すなわち、本発明は少なくとも感光層の表面に 潤滑剤およびスチルベン系化合物を含有すること を特徴とする電子写真感光体である。

本発明に用いられる潤滑剤は、電子写真感光体の感光層に含有されることによって感光層の潤性を付与させて、その結果、摺擦による摩耗やひっき傷などの機械的耐久性を向上さる。また本発明に用いられるスチルベン系化合物は、高感感でできる、そしてこれらを組み合わせることによって初めて高耐久性の感光体の実用化が可能になった。

また、ポリオレフイン系樹脂粉体としては、例えばポリエチレン樹脂粉体、ポリプロピレン樹脂粉体、ポリプキセン樹脂粉体、ポリヘキセン樹脂粉体などのホモポリマー樹脂粉体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体などのコポリマー樹脂粉体、これらとヘキセンなどの

エトキシ基、プロポキシ基、プトキキシ基等)、

アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロビ ル甚、ブチル甚、ヘキシル基等)、置換されていて もよいアラルキル茲(例えばベンジル基、フエネ チル基、ナフチルメチル基等)又はアリール基(例 えばフェニル菇、ナフチル基等)を表わすか、あ るいはRっとR。とか結合して環(例えばピペリジ ン環、ピロリジン環またはモルホリン環等)を形 成してもよい。但しR、とR。とが共に水素原子と なることはない。R,及びR。で表わされるアラル キル拡及びアリール基を置換する原子又は基とし ては、例えばフツ素原子、塩素原子、臭素原子、ョ ウ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル 拡、プロピル基、プチル基などのアルキル基、メ トキシ甚、エトキシ基、プロポキシ基、プトキシ **基などのアルコキシ盐などがある。〕を衷わすか、** あるいは、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>及び 三元共 重合体 樹脂 粉体、更にこれらの熱変成物の 如きポリオレフィン系樹脂粉体などが挙げられ、それらの中から一種あるいはそれ以上が適宜選択されるが、特にポリエチレン樹脂粉体、ポリプロピレン樹脂粉体が好ましい。

樹脂の分子量や粉体の粒径は適宜選択することができるが、粒径に関しては  $0.1~\mu$  m  $\sim 10~\mu$  m が好ましい。

本発明に用いるスチルベン系化合物は、下記一般式 [I]で示される。

#### 一般式

$$C=C \xrightarrow{CH=CH} \xrightarrow{R_1} \xrightarrow{R_2} \xrightarrow{R_3} (1)$$

式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ 及び $R_5$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子(フツ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、

R4 と R5 の組合せのうち少なくとも1つの組合せによって、結合するベンゼン環と共に、置換されていてもよい多環芳香族環(例えばナフタレン環、アントラセン環等)又はヘテロ環(例えばカルバソール環、ペンズカルバソール環、ジベンソフラン環、ベンソナフトフラン環等)を形成するのに必要な残基を表わす。

Reは水素原子、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)又は電換されていてもよいフェニル基を表わす。このフェニル基を置換する原子又は甚としては、例えばフッ衆原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハワゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基などがある。

mはO又は1である。

〔発明の具体的説明及び実施例〕

前記一般式〔Ⅰ〕で示されるスチルベン系化合物の具体例を第1表に示す。

## 特開昭63-G1256 (4)

一般式

$$C = C \longrightarrow CH = CH \longrightarrow R_5 \qquad R_5 \qquad R_4 \qquad (I)$$

#### 第 1 表

m=0の場合(下記に記述のないRは一Hを装わす)

- (1) R  $_{3} = -CH_{3}$
- $R_5 = -CH_3$

- (2)  $R_3 = -CH_3$
- (3)  $R_5 = -OC_2 H_5$
- (4)  $R_3 = -OCH_3$
- (5)  $R_3 = -OCH_3$
- $R_5 = -OCH_3$

- (6) R  $_{3} = -C \ell$
- (7) R  $_{6} = -$
- (8)  $R_3 = -N (CH_2 CH_3)$  R<sub>4</sub> = -CH<sub>3</sub>
- (9)  $R_3 = -N (CH_2 \longrightarrow )_2 R_5 = -C_2 H_5$
- (10)  $R_3 = -N (CH_2 C)_2$
- (27)  $R_3 = -N (CH_2 C_2 H_5)_2$
- (28)  $R_3 = -N (CH_2 C\ell)_2$
- (29)  $R_3 = -N (CH_2 CH_3)_2 R_5 = -CH_3$
- (30)  $R_3 = -N (CH_2 CH_3)_2 R_5 = -OCH_3$
- (31)  $R_3 = -N (CH_2 OCH_3)_2 R_5 = -OC_2 H_5$
- (32) R  $_{5} = -N (CH _{2} \bigcirc) _{2}$
- (33) R<sub>4</sub> = -N (CH<sub>2</sub> )<sub>2</sub>
- (34)  $R_3 = -N (CH_3) CH_2$
- (35)  $R_3 = -N (C_2 H_5) CH_2$
- (36)  $R_3 = -N (C_2 H_5) CH_2 \longrightarrow OCH_3$
- (37)  $R_4 = -N$  (CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>
- (38) R<sub>5</sub> = -N (CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>
- (39)  $R_3 = -N$  ( $\bigcirc$ ) 2
- (40) R  $_3 = -N$  ( $\bigcirc$  CH  $_3$ )  $_2$
- (41) R<sub>3</sub> = -N ( $\checkmark$  C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>
- (42)  $R_3 = -N$  (-  $C_3 H_7$ ) 2

- (11) R<sub>3</sub> =  $-N_1$  (CH<sub>2</sub> $\longrightarrow$ )<sub>2</sub>  $R_4 = -C \ell$
- (12) R<sub>3</sub> = -N (CH<sub>2</sub>  $\bigcirc$ )<sub>2</sub>
- $R_5 = -OCH_3$
- (13)  $R_3 = -N$  (CH<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  ) <sub>2</sub>  $R_5 = -OC_2 H_5$
- (14) R<sub>3</sub> = -N (CH<sub>2</sub>  $\bigcirc$ )<sub>2</sub>
  - $R_{4} = -OCH_{3}$
- (15)  $R_3 = -N (CH_2 CH_3)_2$
- (16) R  $_3 = -N$  (CH  $_3$  )  $_2$  R  $_6 = -$  N (CH  $_3$  )  $_2$
- (17)  $R_3 = -N (C_2 H_5)_2$   $R_6 = -N (C_2 H_5)_2$
- (18)  $R_3 = -N (CH_3)_2$
- (19)  $R_3 = -N (C_2 H_5)_2$
- $R_5 = -CH_3$
- (20)  $R_3 = -N (CH_3)_2$
- (21)  $R_5 = -N (CH_3)_2$
- (22) R  $_{6} = -CH_{3}$
- (23)  $R_3 = -N (CH_3)_2$
- (24)  $R = -N (CH_2 C)_2$
- (25)  $R_5 = -N$  (CH 2 ) 2  $R_5 = -CH_3$
- (26) R<sub>3</sub> = -N (CH<sub>2</sub> $\longrightarrow$ ) <sub>2</sub>
- (43)  $R_3 = -N$  (  $C (CH_3)_3)_2$
- (44) R  $_{3} = -N$  ( $\bigcirc$ )  $\bigcirc$  CH  $_{3}$
- (45) R<sub>3</sub> = -N ( $\stackrel{\frown}{\swarrow}$ )<sub>2</sub>
- (47)  $R_{5} = -N (CH_{3})$
- (48)  $R_5 = -N$  ( OCH  $_3$  )  $_2$
- (50)  $R_{.3} = -N \left( \sqrt{\phantom{a}} \right) \sqrt{\phantom{a}} OCH_{.3}$
- (51) R<sub>4</sub> = -N (-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- (52)  $R = -N \left( \begin{array}{c} \\ \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} \\ \end{array} \right) CH_3$
- (53)  $R = -N \left( \bigcirc -C \ell \right)_2$
- (54)  $R = -N \left( \left( -N \left( CH_3 \right)_2 \right)_2 \right)$
- (55)  $R = -N (\bigcirc) \bigcirc N (CH_3)_2$
- (56)  $R = -N (CH_3) \leftarrow CH_3$
- (57)  $R_3 = -N (CH_3) \bigcirc C_2 H_5$
- (58)  $R_3 = -N (CH_3)$   $N (C_2 H_5)_2$

(59) 
$$R_3 = -N (C_2 H_5)$$
 CH 3

(60) 
$$R_3 = -N (CH_3) \leftarrow C \ell$$

(61) 
$$R_3 = -N (C_2 H_5)$$

(62) 
$$R_3 = -N (C_2 H_5) - OCH_3$$

(63) 
$$R_3 = -N (C_2 H_5) - C \ell$$

(64) 
$$R_3 = -N (C_2 H_5) - N (C_2 H_5)_2$$

(65) 
$$R_3 = -N (C_3 H_7)$$

(66) 
$$R_3 = -N (C_3 H_7) \cdot \bigcirc OCH_3$$

(67) 
$$R_3 = -N (C_3 H_7) - CH_3$$

(68) 
$$R_3 = -N(C_3H_7) - N(CH_3)_2$$

(69) 
$$R_3 = -N (C_3 H_7)$$

(70) 
$$R_3 = -N (C_4 H_9) - N (CH_3)_2$$

(71) 
$$R_5 = -N (CH_3)$$

$$(72) R_3 = -N$$

(73) 
$$R_3 = -N (C_2 H_5)_2$$

(74) R<sub>3</sub> = -N (
$$\checkmark$$
) CH<sub>2</sub>  $\checkmark$ 

(92) 
$$C = CH \longrightarrow OCH_3 \qquad (96)$$

(93) 
$$C = CH \longrightarrow OCH_3$$

(94) 
$$C = C \text{ II}$$

(75) R 
$$_3$$
 =-N (CH  $_2$  - $\bigcirc$  ) CH  $_2$  - $\bigcirc$  - CH  $_3$ 

(76) 
$$R_5 = -N$$
 ( $\bigcirc$ )  $CH_2 - \bigcirc$ 

(77) R<sub>3</sub> = 
$$-N$$
 ( $\checkmark$ ) CH<sub>2</sub>  $-$ 

(78) 
$$R_3 = -N$$
 ( $\langle \rangle$ )  $CH_2 - \langle \rangle$   $CH_3$ 

(79) R<sub>3</sub> =-N (
$$\bigcirc$$
) CH<sub>2</sub>  $\bigcirc$  OCH<sub>3</sub>

(80) R<sub>3</sub> = -N (
$$\bigcirc$$
) CH<sub>2</sub> - $\bigcirc$ 

(81) R<sub>3</sub> = -N (
$$\langle \rangle$$
) CH<sub>2</sub>- $\langle \rangle$ - OC<sub>2</sub> H<sub>5</sub>

(82) R 
$$_3=-N$$
 ( $\bigcirc$ ) CH  $_2$  - $\bigcirc$ - C  $\ell$ 

(83) R<sub>4</sub> = 
$$-N$$
 ( $\bigcirc$ ) CH<sub>2</sub>  $-\bigcirc$ 

(84) R<sub>3</sub> = -N (
$$\bigcirc$$
 C  $\ell$ ) CH <sub>2</sub>

(85) 
$$R_3 = -N \left( \bigcirc C \ell \right)_2$$

(86) 
$$R_3 = C\ell$$

m=1の場合(下記に記述のないRはーHを表わす)

(87) 
$$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = -H$$

(88) 
$$R_3 = -N (CH_3)_2$$

(89) 
$$R_3 = -N (C_2 H_5)_2$$

(90) R 
$$_{5} = -OCH_{3}$$

(95)

(97)

(98)

$$C = CH$$

$$C = CH$$

$$C_2H_5$$

$$C = CH$$

$$|$$

$$C_2 H_5$$

$$C = CH$$

$$C = C H$$

$$C + 2 C H 2 C H 3$$

ところで、スチルベン系化合物はそれ自身では低分子位で成膜性がないため、感光層を形成するには、成膜性を有する樹脂をバインダーとして伊用して使用される。バインダー樹脂は成膜性のある高分子化合物であればよいが、単独でもある程度の硬さを有すること、キャリヤ輸送を妨害しない。ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリス・ルホンなどが好ましい。

このバインダー中に分散される潤滑剤の含有率は、表面届改質効果、光透過性、キャリア移動性などの点から、潤滑剤が含まれている感光層の重量分率で1~50重量%が適当であり、特に2~15重量%が好ましい。

本発明の電子写真感光体を製造する場合、基体

ピレンキノン顔料、ピラントロン顔料、トリスア ゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、 キナクリドン系顔料、非対称キノシアニン、キノ シアニンなどを用いることができる。

潤滑剤の分散法としては一般的な分散手段、即ち、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどを用いることができる。適当な溶剤に溶解したバインダーに潤滑剤を加えた後、上記分散法により分散する。この分散液に、バインダーと変強に溶解した溶液を含む、潤滑剤とスチルベン系化合物を含有する表面塗布液を得る。

逸工は、マイヤーパーコーテイング法、ブレードコーテイング法等の公知のコーテイング法を用いて行なえばよい。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、30℃~200℃で5分~2時間の範囲の時間で静止または送風下で行なうことができる。

以下実施例にて本発明を詳しく説明する。

としては、基体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、銅、ステンレス、パナジウム、酸化ステンレス、でき、その他にアルミニウム、酸化スズ合金等を真空になる。 着法によって被膜形成した層を有するプラスチックを適当なパインダーとともにプラスチックや 上に被覆した基体や導電性ポリマーを有するプラスチックや 紙に含没した基体や導電性ポリマーを有するプラスチック等を用いることができる。

導電層と感光層の中間に、バリヤー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロール、フエノール樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は、 $0.1~\mu$  m  $\sim$   $40~\mu$  m、好ましくは、 $0.3~\mu$  m  $\sim$   $3~\mu$  m が適当である。

電荷発生物質としては、例えばセレンーテルル、 ピリリウム、チオピリリウム系染料、フタロシア ニン系顔料、アントアントロン顔料、ジベンズ

#### 実施例I

80 φ × 3 6 0 m m のアルミニウムシリンダを基体とし、これにポリアミド樹脂(商品名:アミラン C M ~ 8 0 0 0、東レ製)の 5 % メタノール溶液を侵済法で塗布し、1 μ m 厚の下引き層をもうけた。

次に下記構造式のジスアソ顔料を10部(重量部、以下同様)、ポリビニルブチラール樹脂(簡品名:エスレックBXL、積水化学製)6部およびシクロヘキサノン100部を1 φガラスビーズを用いたサンドミル装置で20時間分散した。この分散液にテトラヒドロフラン50~100(適宜)部を加えて下引き層上に塗布し、100℃、5分間の乾燥をして0.15 μm厚の電荷発生扇を形成した。

次に潤滑剤としてフツ素系樹脂粉体であるポリ
四フツ化エチレン粉体(商品名:ルブロンL-2ダイキン工業製)、電荷輸送物質として前記スチルベン系化合物 No.1、結着剤バインダーとしてビスフエノール 2 型ポリカーボネート樹脂(帝人化成製)を用意した。そしてポリカーボネート樹脂 2 0 部と前記スチルベン系化合物 2 0 部をシクロヘキサノン100 部に溶解し、これに前記ポリ四フツ化エチレン粉体 6 部を加え、ステンレス製ボールミルで 5 0時間分散し、その後 T H F 2 0 部を加えて電荷輸送を調整した。この液を前記電荷発生層上に塗布し、100℃90分熱風乾燥して 2 0 μ m 厚の電荷輸送層を形成した。

この様に製造した感光体をキヤノン製復写機 NP-3525に装着し、暗部電位 Vpが700 Vになる様に調整後 3.5 ルックス・秒の露光を与えた時の電荷 V(L)を測定した。その後、20万枚の耐久試験を行ない、暗部電位 Vp、明部電位 VLの変化を測定した。第2表に結果を示す。又、同時に画像評価も行なったが20万枚後もトナー融着やキズ等に

第 2 表

	//- A #=>T-	初期	20 万枚後の電位	
実施例	化合物Na	-V L(V)	-V D(V)	-V L(V)
1	1	150	680	185
2	17	155	680	190
3	50	165	695	190
4	. 71	165	675	195
5	90	140	680	170
6	98	145	685	180
7	40	145	690	170
8	93	150	690	185

## 実施例9

実施例1で用いたジスアゾ顔料10部、ビスフエノールA型ポリカーボネート(商品名:ユーピロンS-2000、三菱ガス化学製)10部およびジクロルメタン50部、テトラヒドロフラン50部を1 φガラスピーズを用いたサンドミル装置で20時間分散した。

次に前記ポリカーボネート樹脂 20 部とスチルベン系化合物 No.65 の電荷輸送物質 20 部をジクロ

よる画像汚染は発生せず、常に鮮明なコピーが得られた。この時の感光体の膜厚減少量は 1.5 μ m であった。

#### 実施例2~6

実施例1のスチルベン系化合物に代えて、第1表に示したスチルベン系化合物(No.17,50,71,90,98)を用いて、他は同様にして感光体を製造し、同様にして評価を行なった。電位変化の結果を第2表に示す。20万枚耐久後の画像は感光体1と同様いずれも鮮明であった。

#### 実施例7.8

実施例 1 のポリ四フツ化エチレン粉体に代えてポリフツ化ビニリデン粉体(カイナ K − 3 0 1 F、ベンワルド製)を用い、スチルベン系化合物具体例No.1 のスチルベン系化合物に代えて第1表に示すスチルベン系化合物 No.4 0, 93を用いて他は同様にして感光体を製造、評価した。電位変化の結果を第2表に示す。20万枚耐久後の画像は感光体1と同様いずれも鮮明であり膜厚減少量も2μm以内であった。

ルメタン 5 0 部とテトラヒドロフラン 5 0 部の混合 溶剤中に溶解し、これにポリ四フツ化エチレン粉体 6 部を加えステンレスボールミルで 5 0 時間分散 した。この分散液を前述のジスアゾ顔料分散液中 に入れ、感光材溶液を調整した。

この感光材溶液を実施例1と同様にして作成した 下引き層上に塗布し100℃60分乾燥させ20 μ m 厚の感光層を形成した。

この感光体を実施例1と同様にして画像評価を行なったが、20万枚耐久後の画像は良好であった。

## 比較例1~3

実施例Iのスチルベン系化合物に代えて、下記 A~Gのスチルベン系化合物を用いて、他は同様にし

#### 化合物Na

(A) 
$$CH_2$$
 $CH = CH = CH$ 

化合物No

(B) 
$$\begin{array}{c|c} CH_2 \\ \hline \\ CH \\ \hline \\ N \\ \hline \\ N \end{array}$$

(C) 
$$N \longrightarrow CH_3$$
  $CH_3$ 

(D) 
$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ \hline \\ -H_2C \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array}$$

て感光体を製造した。測定結果を第3表に示したが、 初期感度も低く、又耐久による V L 変化が大きいた め耐久 2 万枚程度から画像上にカブリが発生し始め 5 万枚で全面カブリとなったため、評価を打ち切っ た。 但し、トナー融着やキズ等による画像汚染は 全く認められなかった。

## 比較例 4

スチルベン系化合物 No.25、10部 ビスフェノール Z型ポリカーボネート樹脂(帝人化成製)10部をシクロヘキサノン70部に溶解、電荷輸送層を調整した。次にこの溶液を実施例1と同様に同ので90分熱風を撮して20μm厚の電荷輸送層を形成した配売を実施例1と同様に評価を形成した感光体を実施例1と同様に評価とででは、変化の変化があるの感光体にあるが、実施例1~8の感光体にもでででは、変化ので、VLのアツブがおこり、耐久5万枚でした。又、耐久2万枚ごろかに、VDの低下、VLのアツブがおこり、耐久5万枚にであるによりの低下、VLのアツブがおこり、耐久5万枚であるに、フェックをはいる。又、耐久2万枚ごろかに、フェッムののでではであるに、マールを原因とするドナーを

化合物Na

(E) 
$$N \longrightarrow N$$
  $N \longrightarrow N$   $N \longrightarrow N$ 

(G) 
$$\begin{array}{c} C_2 H_5 \\ N \end{array}$$

$$CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_$$

着がおこり、画像上に黒スジが発生した。

第 3 表

11.±4.701	Ale Admile	初期	5万枚後の電位	
比較例	交例 化合物Na		(V) aV-	-VL(V)
1	A	245	765	445
2	В	260	770	455
3	С	270	755	470
4	D	265	760	460
5	E	2 4 0	760	440
6	F	285	750	480
7	G	270	770	465
8	2.5	150	605	310

## 実施例10~12

潤滑剤としてポリオレフイン系樹脂粉体であるポリエチレン粉体(商品名:フローセン13142製鉄化学製)、電荷輸送物質としてスチルベン系化合物 No.2, 35, 82、結清剤バインダーとしてビスフエノール2型ポリカーボネート樹脂(帝人化成製)を用いて、実施例1と同様な方法で感光体を製造し、電位変化を測定した。その結果を第4表に示す。ま

第 4 表

	// A //	ルム45以 初期 -	20万枚後の電位	
実施例	化合物Na	-V L(V)	-V D(V)	-V L(V)
1.0	2	150	675	190
11	35	145	680	190
12	8 2	155	680	195

#### 比較例5,6

実施例10~12のスチルベン系化合物に代えて 比較例1~3に記載のスチルベン系化合物 A,Dを 用いる以外は実施例10~12と同様な方法で感光 体を製造した。電位変化の測定結果を第5表に示し たが、比較例1~3と同様に初期感度も低く、耐久 による V L 変化が大きいため、耐久 2 万枚程度から カブリが発生した。

## 比較例7,8

実施例13~15のスチルベン系化合物に代えて 比較例1~3に記載のスチルベン系化合物 B.E を用いる以外は実施例13~15と同様な方法で感光体を製造した。その結果を第7表に示したが、比較例1~3と同様に感度的にも低く、2万枚程度からカブリが発生した。

第 7 表

		// ^ //	初期	5万枚後	後の電位
比较	交例	化合物Na	-V r(V)	-V D(V)	-V r(A)
7	,	В	265	775	·4 5 0
8	3	E	255	770	440
8	3	E	255	770	440

## 実施例16~18

潤滑剂としてフツ化カーボン(ダイキン工業製)、電荷輸送物質としてスチルベン系化合物 No. 3、45、86を用いる以外は実施例1と同様な方法で感光体を製造し、電位変化の測定を行った。その結果を第8装に示す。20万枚耐久後の画像は良好であった。

第 5 表

比較例	化合物Na	初期	5万枚後の電位	
北郷が	10 to 19/140	-V L(V)	-V D(V)	-V L(V)
5	A	250	760	440
6	מ	270	765	460

#### 実施例13~15

潤滑剤としてシリコーン樹脂粉体(XC-99-501、東芝シリコーン製)、電荷輸送物質としてスチルベン系化合物 No.3, 56, 93を用いる以外は実施例1と同様な方法で感光体を製造し電位変化の測定を行った。その結果を第6表に示す。20万枚耐久後の画像は良好だった。

第 6 表

## ## (III) // A ##n\To	初期	20万枚後の電位		
実施例	化合物Na	-V L(V)	-V D(V)	-V L(V)
13	3	135	675	190
14	5 9	145	680	190
15	93	145	690	195

第 8 表

etrite (E)	//- ^ #->7	初期	20万枚後の電位	
実施例	化合物Na	-V L(V)	−V D(V)	-V r(V)
16	3	140	670	190
17	4 5	145	680	185
18	86	150	695	190

## 比較例 9,10

実施例 1 6~1 8 のスチルベン系化合物に代えて 比較例 1~3 に記載のスチルベン系化合物 C.F を用いる以外は実施例 1 6~1 8 と同様な方法で感光体を製造した。その結果を第 9 表に示したが、比較例 1~3 と同様に感度的にも満足のいくものではなく、2 万枚耐久程度からカブリが発生した。

U. total	//a A ddm\t	初期	5万枚後の電位	
比較例	化合物Na	-V L(V)	-V □(V)	-V L(V)
7	С	265	750	440
8	F	270	760	475

## 〔発明の効果〕

以上、本発明による如く、潤滑剤とスチルベン系化合物とを含有する感光層は高感度で残留館位が少なく、さらに帯電露光を繰り返した際の明部館位の上昇が小さく安定している。また、表面の耐久性も優れ常に高品位の画像を得ることができる。

特許出願人 キャノン株式会社 代 理 人 丸 島 儀 一

(24) (44)公告日 平成7年(1995)12月6日

(51) Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

G03G

104 B

5/05 5/06

313

発明の数1(全 15 頁)

(21)出願番号

特願昭61-206571

(22)出願日

昭和61年(1986) 9月1日

(65)公開番号

特開昭63-61256

(43)公開日

昭和63年(1988) 3月17日

審査前置に係属中

(71)出願人 999999999

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 弘 正明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72)発明者 木村 知裕

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72)発明者 中川 勝

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

審査官 須磨 光夫

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 電子写真感光体

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に感光層を有する電子写真感光体に おいて、該電子写真感光体の表面層にフッ素系樹脂粉 体、ポリオレフィン系樹脂粉体、シリコーン樹脂粉体お\*

 $C = C - (CH = CH)_{m}$   $R_{\theta}$ 

[式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_4$  および $R_5$  は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基または

\* よびフッ化カーボン粉体からなる群より選ばれる少なくともひとつの潤滑剤、および下記一般式(I)で示されるスチルベン系化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

$$R_1$$
  $R_2$   $R_3$   $R_5$   $R_4$ 

$$-N < \frac{R_7}{R_8}$$

 $(R_1$  および $R_2$  はそれぞれ水素原子、アルキル基、置換されていてもよいアラルキル基またはアリール基を表わすか、あるいは $R_1$  と $R_2$  とが結合して環を形成してもよい。但し $R_1$  と $R_2$  とが共に水素原子となることはない。)を表わすか、あるいは、 $R_1$  と $R_2$  ,  $R_2$  と $R_3$  ,  $R_3$  と $R_4$  および $R_4$  と  $R_5$  の組合せのうち少なくとも1つの組合せによって、結合するベンゼン環と共に、置換されていてもよい多環芳香族環またはヘテロ環を形成するのに必要な残基を表わす。 $R_6$  は水素原子、アルキル基または置換されていてもよいフェニル基を表わす。 $R_6$  の  $R_6$  になる。]

【請求項2】前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構造を有する特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

【請求項3】前記感光層が電荷発生物質を含有する特許 請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

【請求項4】潤滑剤を含有する表面層において、前記潤滑剤の含有率が1~50重量%である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## [産業上の利用分野]

本発明は、電子写真複写機、レーザービームプリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野に広く用いることができる電子写真感光体に関するものであり、更に詳しくは高感度で耐久性の優れた電子写真感光体に関するものである。

## 〔従来の技術〕

電子写真感光体の光導電材料として、近年、種々の有機光導電材料の開発が進み実用化がなされているが、これらの感光体は一般的に耐久性が低いことが1つの大きな欠点である。耐久性としては、感度、残留電位、帯電能、画像ボケなどの電子写真物性面の耐久性、および摺擦による感光体表面の摩耗やひっかき傷などの機械的耐久性に大別されるが、特に機械的耐久性に劣ることが感光体の寿命を決定する大きな要因となっており、機械的耐久性の優れた感光体の開発が望まれている。また、感光体の表面層は、特に高湿下、コロナ帯電時に生ずるオゾンによって生成する低抵抗物質の付着、あるいはトナ\*

\* 一のクリーニング不良に基づくフイルミング、融着といった画質劣化を引き起こす要因を持っており、そのため前記の機械的耐久性とともに、各種の付着物に対する離型性も求められている。

この様な要求を満たすために、即ち、摩耗やひっかき傷に対する機械的耐久性を向上し、更に離型性、撥水性も加え、トナー融着等を防止するために潤滑剤を感光体表面層に分散させると有効であることは公知である。

しかしながら、潤滑剤を表面層に分散させることによって光の透過率が減少したり、潤滑剤の分散性を改質するために補助的に用いる分散剤等の影響によって感度低下が引きおこされたり、また帯電露光を繰り返した際に明部電位が変動し安定性に欠けてしまう。などの問題が発生し、高耐久性でかつ高感度で繰り返し使用時に安定した特性を有する感光体の実用化が難しいのが現状であった

## [本発明が解決しようとする問題点]

本発明は前記の要求に応える高耐久性を有する電子写真感光体を提供するものである。即ち、本発明の目的は摺20 擦による表面の摩耗やひっかき傷の発生などに対して耐久性を有し、画像ボケのない高品位の画像が得られる高耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。本発明の他の目的はクリーニング性が良好で感光体表面層へのトナー付着のない高耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。さらに、本発明の他の目的はくり返し電子写真プロセスにおいて残留電位の蓄積がなく常に高品位の画像が得られる高耐久性を有する電子写真感光体を提供することにある。

#### [問題点を解決するための手段]

30 すなわち、本発明は、基体上に感光層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面層にフッ素系樹脂粉体、ポリオレフィン系樹脂粉体、シリコーン樹脂粉体およびフッ化カーボン粉体からなる群より選ばれる少なくともひとつの潤滑剤、および下記一般式(I)で示されるスチルベン系化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

$$C = C - (CH = CH)_m - R_1$$

$$R_1 - R_2$$

$$R_3 - R_4$$

[式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  および $R_5$  は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基または

$$R_4$$
 $-N$ 
 $R_8$ 

(I)

れていてもよいアラルキル基またはアリール基を表わす か、あるいはR1とR2とが結合して環を形成してもよい。 但しR<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>とが共に水素原子となることはない。)を表 わすか、あるいは、 $R_1 \geq R_2$ 、 $R_2 \geq R_3$ 、 $R_3 \geq R_4$ および $R_4 \geq$ R<sub>5</sub> の組合せのうち少なくとも1つの組合せによって、結 合するベンゼン環と共に、置換されていてもよい多環芳 香族環またはヘテロ環を形成するのに必要な残基を表わ す。R<sub>6</sub>は水素原子、アルキル基または置換されていても よいフェニル基を表わす。mは0又は1である。] 本発明に用いられる潤滑剤は、電子写真感光体の感光層 に含有されることによって感光層の潤滑性を付与させ て、その結果、摺擦による摩耗やひっかき傷などの機械 的耐久性を向上させ、また各種付着物に対する離型性を 付与できる。また本発明に用いられるスチルベン系化合 物は、高感度で帯電露光を繰り返した際の明部電位の安 定性に寄与できる、そしてこれらを組み合わせることに よって初めて高耐久性の感光体の実用化が可能になっ た。

本発明に用いる潤滑剤は、フツ素系樹脂粉体、ポリオレフイン系樹脂粉体、シリーコン樹脂粉体等の潤滑性樹脂粉体およびフツ化カーボン粉体であり、摩擦係数、撥水性、離型性の点から特にはフツ素系樹脂粉体が好ましい。フツ素系樹脂粉体としては、例えば四フツ化エチレ\*

\*ン樹脂粉体、三フツ化塩化エチレン樹脂粉体、六フツ化エチレンプロピレン樹脂粉体、フツ化ビニル樹脂粉体、フツ化ビニリデン樹脂粉体、フツ化二塩化エチレン樹脂粉体、およびそれらの共重合体粉体などが挙げられ、それらの中から一種あるいはそれ以上が適宜選択されるが、特に四フツ化エチレン樹脂粉体、フツ化ビニリデン樹脂粉体が好ましい。

また、ポリオレフイン系樹脂粉体としては、例えばポリエチレン樹脂粉体、ポリプロピレン樹脂粉体、ポリブテン樹脂粉体、ポリヘキセン樹脂粉体などのホモポリマー樹脂粉体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体などのコポリマー樹脂粉体、これらとへキセンなどの三元共重合体樹脂粉体、更にこれらの熱変成物の如きポリオレフイン系樹脂粉体などが挙げられ、それらの中から一種あるいはそれ以上が適宜選択されるが、特にポリエチレン樹脂粉体、ポリプロピレン樹脂粉体が好ましい。

樹脂の分子量や粉体の粒径は適宜選択することができるが、粒径に関しては $0.1\mu$ m $\sim$ 10 $\mu$ mが好ましい。

20 本発明に用いるスチルベン系化合物は、下記一般式 [I]で示される。

一般式

式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  および $R_5$  は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子(フツ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキキシ基等)、又は

【Rr 及びRa はそれぞれ水素原子、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等)、置換されていてもよいアラルキル基(例えばベンジル基、フエネチル基、ナフチルメチル基等)又はアリール基(例えばフエニル基、ナフチル基等)を表わすか、あるいはRr とRa とが結合して環(例えばピペリジン環、ピロリジン環またはモルホリン環等)を形成してもよい。但しRr とRa とが共に水素原子となることはない。Rr 及びRa で表わされるアラルキル基及びアリール基を置換する原子又は基としては、例えばフツ素原子、塩素原 50

- 30 子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プトキシ基などのアルコキシ基などがある。〕を表わすか、あるいは、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>及びR<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>の組合せのうち少なくとも1つの組合せによって、結合するベンゼン環と共に、置換されていてもよい多環芳香族環(例えばナフタレン環、アントラセン環等)又はヘテロ環(例えばカルバゾール環、ベンズカルバゾール環、ジベンゾフラン環、ベンゾナフトフラン環等)を形成するのに必要40な残基を表わす。
  - Raは水素原子、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)又は置換されていてもよいフエニル基を表わす。このフエニル基を置換する原子又は基としては、例えばフツ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基などがある。

mは0又は1である。

50 前記一般式〔Ⅰ〕で示されるスチルベン系化合物の具体

(I)

例を第1表に示す。

$$\begin{array}{c} * & * - \text{Red} \\ R_1 & R_2 \\ \hline \\ C = C & \leftarrow CH = CH \xrightarrow{m} R_5 & R_4 \\ \end{array}$$

第 1 表

 $R_5 = -0CH_3$ 

ш=0の場合(下記に記述のないRは-Hを表わす)・

(1) 
$$R_3 = -CH_3$$
  $R_5 = -CH_3$ 

(2) 
$$R_3 = -CH_3$$

(3) 
$$R_5 = -0C_2H_5$$

(4) 
$$R_3 = -0CH_3$$

$$(5) R_3 = -OCH_3$$

$$(6) \quad R_3 = -C1$$

(8) 
$$R_3 = -N(CH_2)$$
 )<sub>2</sub>  $R_4 = -CH_3$ 

(9) 
$$R_3 = -N(CH_2 - N_5)_2$$
  $R_5 = -C_2 H_5$ 

(10) 
$$R_3 = -N(CH_2)_2$$
  $R_5 = -CI$ 

(11) 
$$R_a = -N(CH_2 - N_1)_2$$
  $R_4 = -CI$ 

(12) 
$$R_3 = -N(CH_2 - N_3)_2$$
  $R_5 = -0CH_3$ 

(13) 
$$R_3 = -N(CH_2 - N_2H_5)_2$$
  $R_5 = -\infty_2 H_5$ 

(14) 
$$R_3 = -N(CH_2)$$
 )<sub>2</sub>  $R_4 = -0CH_3$ 

(15) 
$$R_3 = -N(CH_2 - CH_3)_2$$

(16) 
$$R_3 = -N(CH_3)_2$$
  $R_6 = -N(CH_3)_2$ 

(17) 
$$R_3 = -N(C_2H_5)_2$$
  $R_6 = -N(C_2H_5)_2$ 

(18) 
$$R_3 = -N(CH_3)_2$$
  $R_6 = -CI$ 

(19) 
$$R_3 = -N(C_2H_5)_2$$
  $R_5 = -CH_3$ 

(20) 
$$R_3 = -N(CH_3)_2$$

(21) 
$$R_5 = -N(CH_3)_2$$

(22) 
$$R_6 = -CH_3$$

(23) 
$$R_3 = -N(CH_3)_2$$

$$R_6 = -CH_3$$

$$(24) \quad R_8 = -N(CH_2 - \sum)_2$$

(25) 
$$R_3 = -N(CH_2 - )_2$$

$$R_5 = -CH_3$$

(26) 
$$R_a = -N(CH_2 - N_3)$$

(27) 
$$R_3 = -N(CH_2 - C_2H_5)$$

(28) 
$$R_a = -N(CH_2 - CI)_2$$

(29) 
$$R_3 = -N(CH_2 - CH_3)_2$$

$$R_5 = -CH_3$$

(30) 
$$R_3 = -N(CH_2 - CH_3)$$

$$R_5 = -0$$
CH<sub>3</sub>

(31) 
$$R_3 = -N(CH_2 - OCH_3)_2$$

$$R_5 = -0C_2H_5$$

(32) 
$$R_5 = -N(CH_2 - N_2)_2$$

(33) 
$$R_4 = -N(CH_2 - )_2$$

(34) 
$$R_3 = -N(CH_3)CH_2$$

(35) 
$$R_s = -N(C_2H_5)CH_2$$

(36) 
$$R_3 = -N(C_2H_5)CH_2$$
 OCH<sub>3</sub>

(37) 
$$R_4 = -N\{CH_3\}CH_2$$

(38) 
$$R_5 = -N(CH_3)CH_2$$

12

(39) 
$$R_3 = -N(-\sqrt{\phantom{a}})_2$$

(40) 
$$R_3 = -N(-\sqrt{-CH_3})_2$$

(41) 
$$R_3 = -N(-\sqrt{-C_2H_5})$$

(43) 
$$R_3 = -N(-\sqrt{-C(CH_3)_3})$$

(44) 
$$R_3 = -N(-\sqrt{\phantom{a}}) - CH_3$$

$$(45) \quad R_3 = -N(-)_2$$

(46) 
$$R_3 = -N(-\sqrt{\phantom{a}})_2$$

(47) 
$$R_5 = -N(CH_3)$$

(48) 
$$R_{5} = -N(-\sqrt{-OCH_{3}})$$

(49) 
$$R_3 = -N(-\sqrt{\frac{1}{2}})_2$$

$$(50) \quad R_a = -N(-\sqrt{\phantom{a}}) - \sqrt{\phantom{a}} -OCH_a$$

(51) 
$$R_4 = -N(-\sqrt{-OCH_3})_2$$

(52) 
$$R = -N(-\sqrt{\frac{1}{C}}) - CH$$

$$(53) \quad R = -N(-\sqrt{-Cl})_2$$

(54) 
$$R = -N(-N(CH_8)_2)_2$$

(55) 
$$R = -N(-\sqrt{)} -N(CH_3)_2$$

(56) 
$$R = -N(CH_3) - CH_3$$

(57) 
$$R_3 = -N(CH_3) - -C_2H_5$$

(58) 
$$R_3 = -N(CH_3) - N(C_2H_5)_2$$

(59) 
$$R_3 = -N(C_2H_5) - CH_3$$

(60) 
$$R_3 = -N(CH_3) - CI$$

(61) 
$$R_3 = -N(C_2H_5)$$

(62) 
$$R_3 = -N(C_2H_5) - OCH_3$$

(63) 
$$R_3 = -N(C_2H_5) - CI$$

(64) 
$$R_3 = -N(C_2H_5) - N(C_2H_5)_2$$

(65) 
$$R_3 = -N(C_3H_7)$$

(66) 
$$R_3 = -N(C_3H_7) - OCH_3$$

(67) 
$$R_8 = -N(C_8H_7)$$
—CH

(68) 
$$R_3 = -N(C_3H_7) - N(CH_3)_2$$

(69) 
$$R_3 = -N(C_3H_7)$$

(70) 
$$R_3 = -N(C_4H_9) - N(CH_3)_2$$

(71) 
$$R_5 = -N(CH_3)$$

$$(72) \quad R_3 = -N$$

(73) 
$$R_3 = -N(C_2 H_5)_2$$

$$(74) \quad R_{a} = \quad -N(-) CH_{2}$$

(75) 
$$R_3 = -N(CH_2 - CH_3)$$

$$(76) \quad R_3 = -N(-) CH_2$$

$$(77) \quad R_3 = -N(-)CH_2$$

(78) 
$$R_3 = -N(-\sqrt{\phantom{a}})CH_2-\sqrt{\phantom{a}}-CH_3$$

(79) 
$$R_3 = -N(-\sqrt{\phantom{a}})CH_2 - \sqrt{\phantom{a}}OCH_3$$

(80) 
$$R_{a} = -N(-\sqrt{\phantom{a}})CH_{2} - \sqrt{\phantom{a}}$$

(81) 
$$R_3 = -N(-\sqrt{)CH_2}-\sqrt{)CC_2H_5}$$

(82) 
$$R_3 = -N(-\sqrt{)CH_2}-\sqrt{)-CI}$$

$$(83) \quad R_4 = -N(-\sqrt{\phantom{a}})CH_2 - \sqrt{\phantom{a}}$$

$$(84) \quad R_8 = -N(-\sqrt{-Cl)CH_2} - \sqrt{-Cl}$$

(85) 
$$R_3 = -N(-\sqrt{-C1})$$

,

(86) 
$$R_3 = Cl$$

m=1の場合(下記に記述のないRは一Hを表わす)

(87) 
$$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = -H$$

17

(88) 
$$R_3 = -N(CH_3)_2$$

(89) 
$$R_3 = -N(C_2H_5)_2$$

(90) 
$$R_5 = -0CH_3$$

(95) 
$$C=CH$$
 $C_2H_5$ 

 $\dot{C}_2H_5$ 

19

ところで、スチルベン系化合物はそれ自身では低分子量で成膜性がないため、感光層を形成するには、成膜性を有する樹脂をバインダーとして併用して使用される。バインダー樹脂は成膜性のある高分子化合物であればよいが、単独でもある程度の硬さを有すること、キヤリヤ輸送を妨害しないことなどの点からポリメタクリル酸エステル類、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリスルホンなどが好ましい。

このバインダー中に分散される潤滑剤の含有率は、表示層改質効果、光透過性、キヤリア移動性などの点から、潤滑剤が含まれている感光層の重量分率で1~50重量%が適当であり、特に2~15重量%が好ましい。

本発明の電子写真感光体を製造する場合、基体としては、基体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、銅、ステンレス、バナジウム等を用いることができ、その他にアルミニウム、酸化スズ、酸化インジウムー酸化スズ合金等を真空蒸着法によって被膜形成した層を有するプラスチツクを適当なバインダーとともにプラスチツクの上に被覆した基体、導電性粒子をプラスチツクや紙に含浸した基体や導電性ポリマーを有するプラスチツク等を用いることができる。

基体と感光層の中間に、バリヤー機能と接着機能をもつ

下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロール、フエノール樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は、 $0.1\mu$ m~ $40\mu$ m、好ましくは、 $0.3\mu$ m~ $3\mu$ mが適当である。

電荷発生物質としては、例えばセレンーテルル、ピリリウム、チオピリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン顔料、ジベンズピレンキノン顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、非対称キノシアニン、キノシアニンなどを用いることができる。潤滑剤の分散法としては一般的な分散手段、即ち、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどを用いることができる。適当な溶剤に溶解したバインダーに潤滑を加えた後、上記分散法により分散する。この分散液に、バインダーとスチルベン系化合物とを溶剤に溶解した溶液を適量混合し、潤滑剤とスチルベン系化合物を含有する表面塗布液を得る。

塗工は、マイヤーバーコーテイング法、ブレードコーテ 50 イング法等の公知のコーテイング法を用いて行なえばよ 21

い。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方 法が好ましい。加熱乾燥は、30℃~200℃で5分~2時 間の範囲の時間で静止または送風下で行なうことができ る。

以下実施例にて本発明を詳しく説明する。

$$\begin{array}{c|c}
C \ell \\
NHCO \\
N=N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N=N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CONH \\
N=N
\end{array}$$

次に下記構造式のジスアゾ顔料を10部(重量部、以下同 様)、ポリビニルブチラール樹脂(商品名:エスレツク BXL、積水化学製) 6部およびシクロヘキサノン100部を 1 φガラスビーズを用いたサンドミル装置で20時間分散 した。この分散液にテトラヒドロフラン50~100(適 官) 部を加えて下引き層上に塗布し、100℃、5分間の 乾燥をして0.15 µm厚の電荷発生層を形成した。 次に潤滑剤としてフツ素系樹脂粉体であるポリ四フツ化 20 エチレン粉体(商品名:ルブロンL-2ダイキン工業 製)、電荷輸送物質として前記スチルベン系化合物No. 1. 結着剤バインダーとしてビスフエノール 2 型ポリカー ボネート樹脂(帝人化成製)を用意した。そしてポリカ ーボネート樹脂20部と前記スチルベン系化合物20部をシ クロヘキサノン100部に溶解し、これに前記ポリ四フツ 化エチレン粉体6部を加え、ステンレス製ボールミルで 50時間分散し、その後THF20部を加えて電荷輸送塗布液 を調整した。この液を前記電荷発生層上に塗布し、100 ℃90分熱風乾燥して20µm厚の電荷輸送層を形成した。 この様に製造した感光体をキヤノン製複写機NP-3525に 装着し、暗部電位V。が700Vになる様に調整後3.5ルツク ス・秒の露光を与えた時の電荷V(L)を測定した。そ の後、20万枚の耐久試験を行ない、暗部電位Ⅴ。、明部電 位VLの変化を測定した。第2表に結果を示す。又、同時 に画像評価も行なったが20万枚後もトナー融着やキズ等 による画像汚染は発生せず、常に鮮明なコピーが得られ た。この時の感光体の膜厚減少量は1.5μmであった。 実施例2~6

# 実施例1のスチルベン系化合物に代えて、第1表に示し たスチルベン系化合物(No. 17, 50, 71, 90, 98) を用い て、他は同様にして感光体を製造し、同様にして評価を

行なった。電位変化の結果を第2表に示す。20万枚耐久 後の画像は感光体1と同様いずれも鮮明であった。

## 実施例7.8

実施例1のポリ四フツ化エチレン粉体に代えてポリフツ 化ビニリデン粉体(カイナK-301F、ペンワルド製)を用 い、スチルベン系化合物具体例No.1のスチルベン系化合 物に代えて第1表に示すスチルベン系化合物No. 40, 93を 用いて他は同様にして感光体を製造、評価した。電位変 50

## \* 実施例 1

80o×360mmのアルミニウムシリンダを基体とし、これ にポリアミド樹脂(商品名:アミランCM-8000、東レ 製)の5%メタノール溶液を侵潰法で塗布し、1μm厚 の下引き層をもうけた。

化の結果を第2表に示す。20万枚耐久後の画像は感光体 1と同様いずれも鮮明であり膜厚減少量も2 μm以内で あった。

表

実施例	化合物No.	初期	20万枚卷	後の電位
<b>美趣</b> 例	1 L 🗀 100, NO.	$-V_{L}(V)$	$-V_{D}(V)$	$-V_{L}(V)$
1	1	150	680	185
2	- 17	155	680	190
3	50	165	695	190
4	71	165	675	195
5	90	140	680	170
6	98	145	685	180
7	40	145	690	170
8	93	150	690	185

## 実施例9

30 実施例1で用いたジスアゾ顔料10部、ビスフエノールA 型ポリカーボネート(商品名:ユーピロンS-2000、三菱 ガス化学製)10部およびジクロルメタン50部、テトラヒ ドロフラン50部を1φガラスビーズを用いたサンドミル 装置で20時間分散した。

次に前記ポリカーボネート樹脂20部とスチルベン系化合 物No. 65の電荷輸送物質20部をジクロルメタン50部とテ トラヒドロフラン50部の混合溶剤中に溶解し、これにポ リ四フツ化エチレン粉体6部を加えステンレスボールミ ルで50時間分散した。この分散液を前述のジスアゾ顔料 分散液中に入れ、感光材溶液を調整した。

この感光材溶液を実施例1と同様にして作成した下引き 層上に塗布し100℃60分乾燥させ20μm厚の感光層を形 成した。

この感光体を実施例1と同様にして画像評価を行なった が、20万枚耐久後の画像は良好であった。

比較例 1 ~ 7

実施例1のスチルベン系化合物に代えて、下記A~Gの 電荷輸送物質を用いて、他は同様にし

23 化合物Na

(A) 
$$\begin{array}{c|c} CH_2 \\ \hline \\ CH \\ \hline \\ N \\ \hline \end{array}$$

化合物Na

(B) 
$$\begin{array}{c|c} CH_2 \\ CH & C - CH_3 \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_2 \\ \hline \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ CH_4 \\ CH_5 \\ CH_5$$

化合物Na

(E) 
$$N \longrightarrow N$$
  $N \longrightarrow N$   $N \longrightarrow CH = CH - NO2$ 

(G) 
$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ N \\ CH_2 \end{array}$$

て感光体を製造した。測定結果を第3表に示したが、初 期感度も低く、又耐久による√変化が大きいため耐久2 万枚程度から画像上にカブリが発生し始め5万枚で全面 カブリとなったため、評価を打ち切った。但し、トナー 融着やキズ等による画像汚染は全く認められなかった。 比較例8

スチルベン系化合物No. 25、10部 ビスフエノール Z 型 ポリカーボネート樹脂(帝人化成製)10部をシクロヘキ サノン70部に溶解、電荷輸送層溶液を調整した。次にこ の溶液を実施例1と同様にして作成した電荷発生層上に 塗布し、100℃90分熱風乾燥して20μm厚の電荷輸送層 を形成した。この様に製造した感光体を実施例1と同様 に評価を行なった (第3表) が、実施例1~8の感光体 に比較し感光体の膜厚減少量が大きいため耐久とともに V<sub>a</sub>の低下、V<sub>t</sub>のアツプがおこり、耐久5万枚程度で画像 にカブリが発生した。この時の膜厚減少量は5μmであ った。又、耐久2万枚ごろからドラム傷がつきはじめ、 それを原因とするトナー融着がおこり、画像上に黒スジ が発生した。

#### 第 3 表

11 444 1701		初期	5万枚後の電位	
比較例	化合物Na	$-V_{L}(V)$	$-V_D(V)$	$-V_{L}(V)$
1	A	245	765	445
2	В	260	770	455
3	C	270	755	470
4	D	265	760	460
5	Е	240	760	440
6	F	285	750	480
7	G	270	770	465
8	25	150	605	310

## 実施例10~12

潤滑剤としてポリオレフイン系樹脂粉体であるポリエチ レン粉体(商品名:フローセン13142製鉄化学製)、電 荷輸送物質としてスチルベン系化合物No. 2, 35, 82、結着

剤バインダーとしてビスフエノール2型ポリカーボネー ト樹脂(帝人化成製)を用いて、実施例1と同様な方法 で感光体を製造し、電位変化を測定した。その結果を第 4表に示す。また、同時に画像評価も行なったが20万枚 後もトナー融着やキズ等による画像汚染は発生せず常に 20 鮮明なコピーが得られた。この時の感光体の膜厚減少量 は2μmであった。

## 表

実施例	化合物No	初期	20万枚後の電位	
天心内	16-170140	$-V_{L}(V)$	$-V_{D}(V)$	$-V_{L}(V)$
10	2	150	675	190
11	35	145	680	190
12	82	155	680	195

## 比較例9および10

実施例10~12のスチルベン系化合物に代えて比較例1お よび4で用いた電荷輸送物質A.Dを用いる以外は実施例1 0~12と同様な方法で感光体を製造した。電位変化の測 定結果を第5表に示したが、比較例1~7と同様に初期 感度も低く、耐久によるⅥ変化が大きいため、耐久2万 枚程度からカブリが発生した。

第	5	表
---	---	---

比較例	化合物No.	初期	5万枚後の電位	
<b>北山秋</b> [7]		$-V_{L}(V)$	$-V_{D}(V)$	$-V_{L}(V)$
9	Å	250	760	440
10	D	270	765	460

#### 実施例13~15

40

50

潤滑剤としてシリコーン樹脂粉体 (XC-99-501、東芝シ リコーン製)、電荷輸送物質としてスチルベン系化合物 No. 3, 56, 93を用いる以外は実施例1と同様な方法で感光 体を製造し電位変化の測定を行った。その結果を第6表 に示す。20万枚耐久後の画像は良好だった。

27 第 **6** 表

実施例	化合物Na	初期	20万枚後の電位	
		$-V_{L}(V)$	$-V_{D}(V)$	$-V_{L}(V)$
13	3	135	675	190
14	56	145	680	190
15	93	145	690	195

## 比較例11および12

実施例 $13\sim15$ のスチルベン系化合物に代えて比較例2 お 10 よび5 で用いた電荷輸送物質B, Eを用いる以外は実施例1  $3\sim15$  と同様な方法で感光体を製造した。その結果を第7表に示したが、比較例 $1\sim7$  と同様に感度的にも低く、2 万枚程度からカブリが発生した。

第 7 表

比較例	化合物Na	初期	5万枚後の電位	
儿牧沙		$-V_L(V)$	$-V_{D}(V)$	$-V_L(V)$
11	В	265	775	450
12	Е	255	770	440

## 実施例16~18

潤滑剤としてフツ化カーボン(ダイキン工業製)、電荷輸送物質としてスチルベン系化合物No. 3, 45, 86を用いる以外は実施例1と同様な方法で感光体を製造し、電位変化の測定を行った。その結果を第8表に示す。20万枚耐久後の画像は良好であった。

第 8 表

実施例	化合物Na	初期	20万枚後の電位	
天心的		$-V_{L}(V)$	$-V_{D}(V)$	$-V_{L}(V)$
16	3	140	670	190
17	45	145	680	185
18	86	150	695	190

## 比較例13および14

実施例16~18のスチルベン系化合物に代えて比較例3および6で用いた電荷輸送物質C,Fを用いる以外は実施例1\*

## フロントページの続き

(72) 発明者 田中 成人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 当麻 均

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

\*6~18と同様な方法で感光体を製造した。その結果を第 9表に示したが、比較例1~7と同様に感度的にも満足 のいくものではなく、2万枚耐久程度からカブリが発生 した。

28

9 表

比較例	化合物Na	初期	5万枚後の電位	
几极例		$-V_{L}(V)$	$-V_{D}(V)$	$-V_L(V)$
13	С	265	750	440
14	F	270	760	475

#### 〔発明の効果〕

以上、本発明による如く、潤滑剤とスチルベン系化合物とを含有する感光層は高感度で残留電位が少なく、さらに帯電露光を繰り返した際の明部電位の上昇が小さく安定している。また、表面の耐久性も優れ常に高品位の画像を得ることができる。

30

20

(72) 発明者 久村 正文

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内 (56)参考文献 特開 昭57-35863 (JP, A)

特開 昭59-68748 (JP, A)

特開 昭57-26854 (JP, A)

特開 昭51-120731 (JP, A)

特開 昭57-35863 (JP, A)

特開 昭58-198043 (JP, A)

特開 昭58-198425 (JP, A)